

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287191

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
B32B 27/00
C08G 59/40
C08K 5/3477
C08L 61/06
C08L 63/02
C08L 63/04
C08L 71/12

(21)Application number : 04-092691

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1992

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ISHII YOSHIYUKI

(54) CURABLE POLYPHENYLENE ETHER/EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the novel curable polyphenylene ether/epoxy resin composition excellent in dielectric characteristics, chemical resistance, heat resistance and flame retardance and exhibiting low thermal expansion characteristics.

CONSTITUTION: A base material is impregnated with a resin composition comprising (a) polyphenylene ether resin, (b) triallylisocyanurate and/or triallylcyanurate, (c) (i) a brominated bisphenol polyglycidyl ether epoxy resin, (ii) a novolak resin and (iii) a phenolic resin, and (d) a compound having at least one epoxy group and at least one unsaturated bond to provide the composite material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

¹² *hardening*

AN 1994:136222 CAPLUS
 DN 120:136222
 ED Entered STN: 19 Mar 1994
 TI Curable polyoxyphenylene-epoxy resin compositions
 IN Katayose, Teruo; Ishii, Yoshuki
 PA Asahi Chemical Ind, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L071-12
 ICS B32B027-00; C08G059-40; C08K005-3477; C08L061-06; C08L063-02;
 C08L063-04; C08L071-12
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05287191	A2	19931102	JP 1992-92691	19920413
PRAI	JP 1992-92691		19920413		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 05287191	ICM	C08L071-12
	ICS	B32B027-00; C08G059-40; C08K005-3477; C08L061-06; C08L063-02; C08L063-04; C08L071-12
	IPCI	C08L0071-12 [ICM,5]; B32B0027-00 [ICS,5]; C08G0059-40 [ICS,5]; C08K0005-3477 [ICS,5]; C08L0061-06 [ICS,5]; C08L0063-02 [ICS,5]; C08L0063-04 [ICS,5]; C08L0071-12 [ICS,5]

AB The title compns., with good chemical, heat, and fire resistance, low thermal expansion coefficient, and good dielec. property, useful for composites, (metal-clad) laminates, etc., are comprised of 10-90% 40-98:2-60 blends of (a) polyoxyphenylenes and (b) triallyl (iso)cyanurate, 10-90% (c) brominated bisphenol polyglycidyl ether epoxy resins, novolak epoxy resins, and/or phenolic resins, and 0.1-30 phr compds. containing ≥1 epoxy group and ≥1 unsatd. group. Thus a composition of poly(2,6-dimethyl-1,4-oxyphenylene) 65, TAIC 16, AER 735 15, ECN 273 (cresol novolak epoxy resin) 10, PS 2657 (tert-butylphenol resol) 10, 2E4MZ 1.4, an initiator 2.0, and allyl glycidyl ether 3 parts was cured 2 h at 200°.

ST polyoxyphenylene epoxy resin blend curable; TAIC polyoxyphenylene epoxy resin blend; triallyl cyanurate polyoxyphenylene epoxy blend; brominated epoxy blend heat resistance; allyl glycidyl ether polyoxyphenylene blend

IT Polyoxyphenylenes
 RL: USES (Uses)
 (epoxy resin blends, containing triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT Epoxy resins, uses
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene blends, triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT Glass fibers, uses
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene-epoxy resin blends containing triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether and, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT Electric insulators and Dielectrics
 Plastics, laminated
 Plastics, molded
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene-epoxy resin blends, containing

triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant)

IT Phenolic resins, uses
 RL: USES (Uses)
 (epoxy, polyoxyphenylene blends, cresol-based, triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT Epoxy resins, uses
 RL: USES (Uses)
 (phenolic, polyoxyphenylene blends, cresol-based, triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 24938-67-8, Poly(2,6-dimethyl-1,4-oxyphenylene) 25134-01-4
 RL: USES (Uses)
 (epoxy resin blends, containing triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 58206-14-7, Araldite ECN 273
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene blends, containing triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 33294-14-3, AER 735
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene blends, triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 101-37-1, Triallyl cyanurate 1025-15-6, TAIC
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene-epoxy resin blends containing allyl glycidyl ether and, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 931-36-2, 2E4MZ 1068-27-5, Perhexyne 25B 25085-50-1
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene-epoxy resin blends containing triallyl (iso)cyanurate and allyl glycidyl ether and, chemical and heat-resistant, for laminates)

IT 106-91-2, Glycidyl methacrylate 106-92-3, Allyl glycidyl ether
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyphenylene-epoxy resin blends containing triallyl (iso)cyanurate and, chemical and heat-resistant, for laminates)

DERWENT-ACC-NO: 1993-383244

DERWENT-WEEK: 199348

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curable polyphenylene ether epoxy! resin compsns.- also contains tri:allyl isocyanurate and/or tri:allyl cyanurate brominate(s), bisphenol polyglycidyl ether epoxy! resin, novolak epoxy! resin, phenolic resin and epoxy cpd.

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0092691 (April 13, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 05287191 A</u>	November 2, 1993	N/A	017	C08L 071/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05287191A	N/A	1992JP0092691	April 13, 1992

INT-CL (IPC): B32B027/00, C08G059/40, C08K005/3477, C08L061/06, C08L063/02, C08L063/04, C08L071/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05287191A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. comprises (a) 98-40 wt. % of a polyphenylene ether per (a) + (b), (b) 2-60 wt. % of triallyl isocyanurate and/or triallyl cyanurate per (a) + (b), (c) 10-90 wt. % of (c-1) brominated bisphenol polyglycidyl ether epoxy resin, (c-2) novolak epoxy resin and (c-3) phenolic resin per (a) + (b) + (c) and (d) 0.1-30 wt. % of a cpd. bearing both at least one epoxy gp. and at least one unsatd. bond per (a) + (b) + (c) + (d).

Also claimed are cured polyphenylene ether epoxy resin compsns. and curable composite materials, laminates and metalclad laminates using the compsn.

USE/ADVANTAGE - The polyphenylene ether epoxy resin compsns. have fluidity and storage stability. The cured compsns. have excellent chemical and heat resistance, dielectric properties, fire retardance and a small linear expansion coefft. The compsns. are used as dielectric, electroinsulation and heat resistance materials in electronic and aerospace industries, esp. as multilayer printed circuit substrates and adhesives for high density circuit substrates.

In an example a compsn. consisting of 65 pts. wt. of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), 16 pts. wt. triallyl isocyanurate, 15 pts. wt. of a highly brominated bisphenol A glycidyl ether epoxyresin with an epoxy equiv. of 350 and a Br of 48 wt. % 10 pts. wt. cresol novolak resin with an epoxy equiv. of 220, 10 pts. wt. tbutyl phenol cresol resin, 1,4pts. wt. 2-ethyl-4-methyl-imidazole (curative), 2.0 pts. wt. 2,5dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy) hexyne-3(initiator) and 3 pts. wt. allyl, glycidyl ether were mixed and moulded for 2 hrs. at 200 deg.C to give a 1mm thick cured prod. with excellent trichloroethylene resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CURE POLYPHENYIENE ETHER POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN TRI ALLYL ISOCYANURATE TRI ALLYL CYANURATE BROMINATED BISPHENOL POLYGLYCIDYL ETHER POLYEPOXIDE RESIN NOVOLAK POLYEPOXIDE RESIN PHENOLIC RESIN EPOXY COMPOUND

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hardening object which hardens a hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent and this, and is acquired. Furthermore, this invention relates to the laminate which consists of the layered product which consists of the hardenability composite material which consists of this resin constituent and a base material, its hardening object, a hardening object, and a metallic foil and a hardening object, and the metal base.

[0002] The resin constituent of this invention can show the chemical resistance and dielectric characteristics which were excellent after hardening, thermal resistance, and fire retardancy, and can use them for a dielectric material, an insulating material, and heat-resisting material in fields, such as electronic industry, and space, aviation.

[0003]

[Description of the Prior Art] In recent years, the orientation to the miniaturization of the mounting approach in the field of electronic equipment, such as an object for a communication link, a noncommercial use, and industrial use, and densification has a remarkable thing, and the thermal resistance which was more excellent also in the field of an ingredient in connection with it, dimensional stability, and an electrical property are being required. For example, as a printed-circuit board, the copper-clad laminate made from thermosetting resin, such as phenol resin and an epoxy resin, from the former has been used. Although these have various kinds of engine performance with sufficient balance, they have the fault that an electrical property, especially the dielectric characteristics in a RF field are bad. Polyphenylene ether captures the spotlight in recent years as a new ingredient which solves this problem, and the application to copper clad laminate is tried.

[0004] As a copper clad laminate ingredient, chemical resistance and thermal resistance are usually required. Although polyphenylene ether has outstanding thermal resistance called the glass transition temperature of about 210 degrees C, it is an ingredient which is [that it swells and is easy to dissolve to an aromatic series system solvent or a halogen system solvent] inferior to chemical resistance. The approach of blending both in order to improve the chemical resistance of polyphenylene ether and to improve the thermal resistance of an epoxy resin and dielectric characteristics is proposed variously.

[0005] The combination of polyphenylene ether and various kinds of epoxy resins is indicated by JP,64-3223,B. As this epoxy resin, general-purpose things, such as poly glycidyl ether of bisphenol A, 3 and 3', 5, poly glycidyl ether of 5'-tetrabromobisphenol A, and epoxy phenol novolak resin, are used, and various well-known curing agents including amines are performed. However, this hardened material is severely inferior to chemical resistance, and the trichloroethylene-proof nature required of a printed circuit board ingredient is not shown at all.

[0006] the resin constituent which becomes JP,2-55721,A and this No. 55722 official report from the resultant of (1) bisphenol poly glycidyl ether, an epoxy novolak, and a bromination bisphenol as an ingredient which has improved chemical resistance and gave fire retardancy further, (2) polyphenylene ether, (3) novolak resin, (4) imidazoles and polyamine, (5) zinc salt, and (6) Sb 2O5 from -- the

becoming resin constituent is indicated. However, in addition also in this hardening object, it is inadequate for the improvement of trichloroethylene-proof nature, and remarkable change, such as a rough deposit, is accepted after trichloroethylene boiling.

[0007] On the other hand, the resin constituent which becomes the European Patent official report No. 315829 official report from polyphenylene ether, the bisphenol A mold epoxy resin, and an amine curing agent is indicated. However, about the chemical resistance of this hardened material, and a thermal expansion property, explanation is not made at all in this detail. this invention persons proposed chemical-resistant amelioration in Japanese Patent Application No. No. 207644 [two to]. The resin constituent which consists of (a) polyphenylene ether, (b) triallyl isocyanurate and/or a triaryl SHIANU rate, a (c) epoxy resin, and a curing agent is indicated by Japanese Patent Application No. No. 207644 [two to]. However, although this constituent satisfies chemical resistance, it is level still inadequate about dimensional stability, i.e., a thermal expansion property, and much more low thermal expansion property is desired.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention tends to offer the new hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent in which a low thermal expansion property is shown in addition to the chemical resistance which was made in view of the above situations, and had various kinds of engine performance and profitability which the dielectric characteristics which were excellent in polyphenylene ether, and an epoxy resin were able to be balanced, and was excellent after hardening, thermal resistance, and fire retardancy.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated examination wholeheartedly in order that this invention persons might solve the above technical problems, (a) Polyphenylene ether, (b) triallyl isocyanurate, and/or a triaryl SHIANU rate, (c) (i) bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin, (ii) By adding the compound which has at least one epoxy group as a (d) component in a novolak epoxy resin and phenol resin (iii), and has at least one unsaturated bond radical, storage stability, Header this invention was completed for the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent which was excellent in the melting flow nature of resin in addition to membrane formation nature being obtained, and low coefficient of linear expansion being shown after hardening in addition to chemical resistance, thermal resistance, and fire retardancy. This invention is constituted by seven invention described below.

[0010] Namely, the 1st of this invention is based on the sum of (a), the (a) component, and the (b) component. It is based on the sum of 98 - 40% of the weight of polyphenylene ether, (b), the (a) component, and the (b) component. It is based on the sum of 2 - 60% of the weight of triallyl isocyanurate and/or a triaryl SHIANU rate, (c), the (a) component, the (b) component, and the (c) component. 10 - 90% of the weight of (i) bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin, (ii) It is based on the sum of the resin constituent which uses a novolak epoxy resin and (iii) phenol resin as an indispensable component, (d), the (a) component, the (b) component, the (c) component, and the (d) component. the compound which has 0.1 - 30% of the weight of at least one epoxy group, and has at least one unsaturated bond radical -- since -- the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent characterized by becoming is offered.

[0011] The 2nd of this invention offers the hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent which hardened the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent of the 1st invention of the above, and was obtained. The 3rd of this invention offers the hardenability composite material which consists of the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent and base material of the 1st invention of the above.

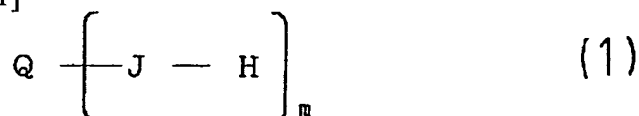
[0012] The 4th of this invention offers the hardening composite material which hardened the hardenability composite material of the 3rd invention of the above, and was obtained. The 5th of this invention offers the layered product which consists of the hardening composite material and the metallic foil of the 4th invention of the above. The 6th of this invention offers the laminate which carried out the laminating of the insulating layer which consists of hardening composite material of the 4th invention of

the above on the metal base.

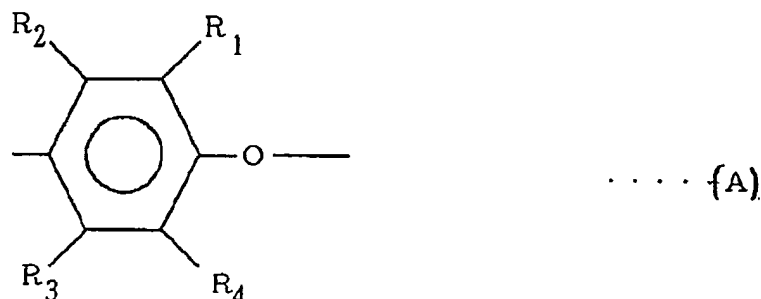
[0013] Finally, the laminating of the insulating layer which consists of hardening composite material of the 4th invention of the above is carried out to at least one side on the metal base, and the 7th of this invention offers the metal flare laminate of this insulating layer with which the laminating of the metallic foil was carried out to the maximum surface at least. This invention is explained in detail below. The polyphenylene ether used in this invention is expressed with the following general formula (1).

[0014]

[Formula 1]



【式中、mは1～6の整数であり、Jは次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



(ここに、R₁～R₄は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を表す。)

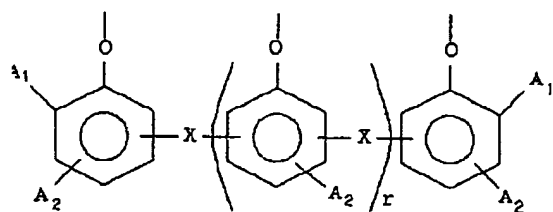
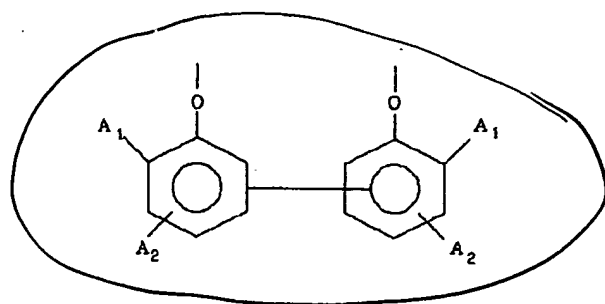
Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは一分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

[0015] R₁-R₄ in the above-mentioned general formula (A) As an example of a low-grade alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, etc. are mentioned. A phenyl group etc. is mentioned as an example of an aryl group. A bromomethyl radical, a chloro methyl group, etc. are mentioned as an example of a halo alkyl group. A bromine, chlorine, etc. are mentioned as an example of a halogen atom.

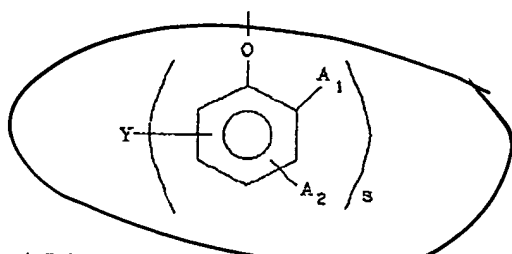
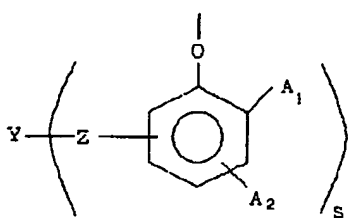
[0016] As a typical example of Q of a general formula (1), the compound group expressed with four sorts of general formulas (2) as follows is mentioned.

[0017]

[Formula 2]



(2)

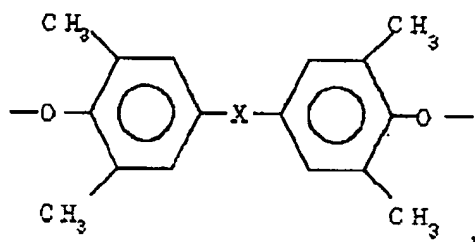
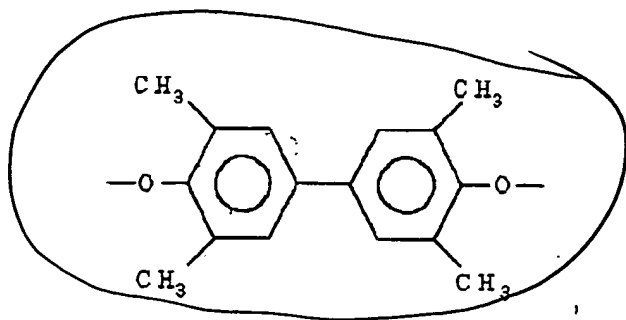


(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は0～4、 S は2～6の整数を表す。)

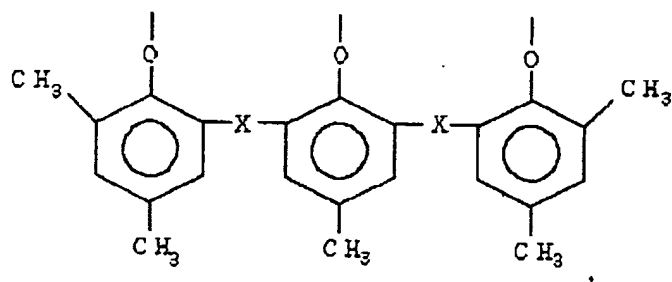
[0018] As an example, the following general formula (3), (4), etc. are mentioned.

[0019]

[Formula 3]



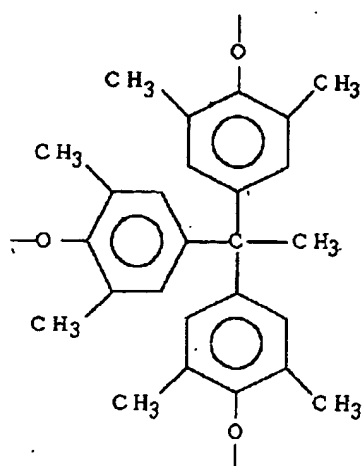
(3)



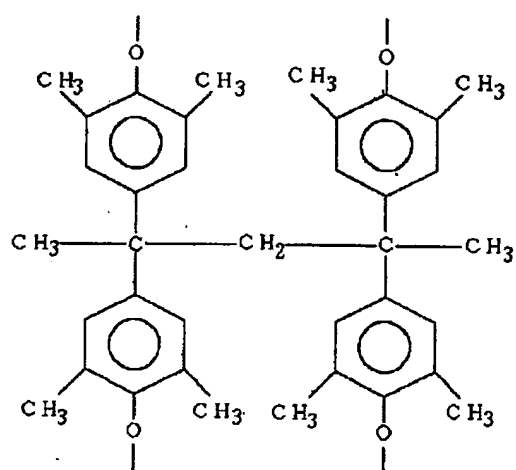
(但し Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$)

[0020]

[Formula 4]



(4)

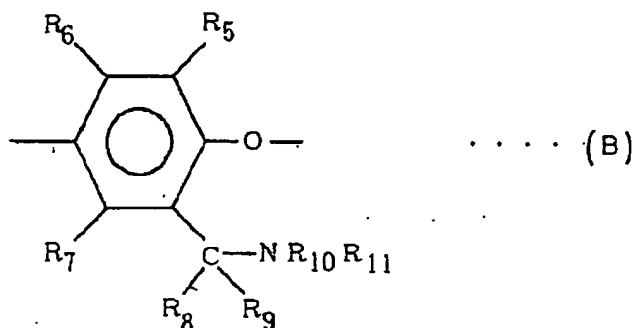


[0021] In the polyphenylene ether chain expressed with J in a general formula (1), the unit expressed with the general formula (5) of a degree besides the unit expressed with a general formula (A) may be included.

[0022]

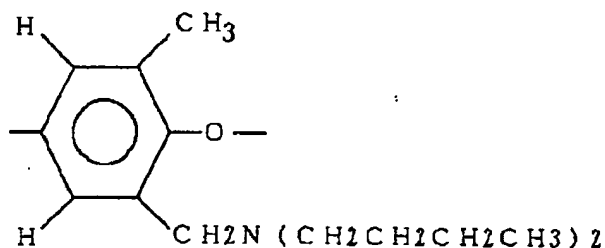
[Formula 5]

(5)



[式中、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、 R_{10} 、 R_{11} が同時に水素である事はない。]

一般式Bの単位の例としては、



等が挙げられる。

[0023] As a desirable example of the polyphenylene ether resin of a general formula (1) used for this invention 2, Pori obtained by homopolymerization of 6-dimethylphenol (2, the 6-dimethyl -1, 4-phenylene ether), The styrene graft polymer of Pori (2, the 6-dimethyl -1, 4-phenylene ether), The copolymer of 6[the copolymer of a 2, 6-dimethylphenol and 2, 3, and 6-trimethyl phenol, 2, and]-dimethylphenol, and 2-methyl-6-phenylphenol, 2, 6-dimethylphenol and a polyfunctional phenolic compound: A general formula (6), [0024]

[Formula 6]

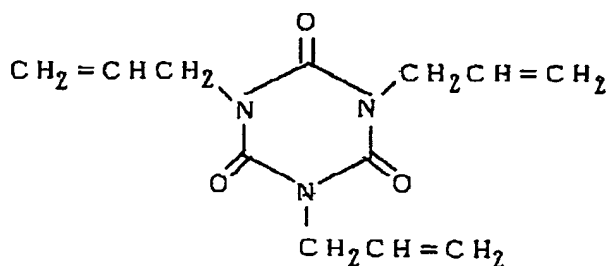


[0025] A copolymer including a general formula (A) which is indicated by the polyfunctional polyphenylene ether resin obtained by carrying out a polymerization under *****, for example, JP,63-301222,A, and JP,1-297428,A, and the unit of (B) etc. is mentioned. About the molecular weight of the polyphenylene ether resin described above, what has viscosity number η_{sp}/c measured with the chloroform solution of 0.5g [30 degrees C and]/dl in the range of 0.1-1.0 can use it good. As the hardenability resin constituent which thinks a melting resin streak as important, for example, prepreg for multilayer-interconnection plates, resin with a small viscosity number is desirable.

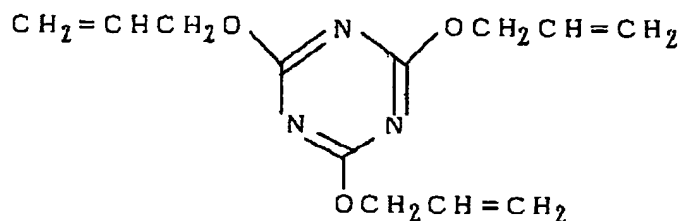
[0026] The triallyl isocyanurate used as a (b) component of the polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention and/or a triaryl SHIANU rate are 3 functionality monomers expressed with the following structure expression (7), respectively.

[0027]

[Formula 7]



(7)

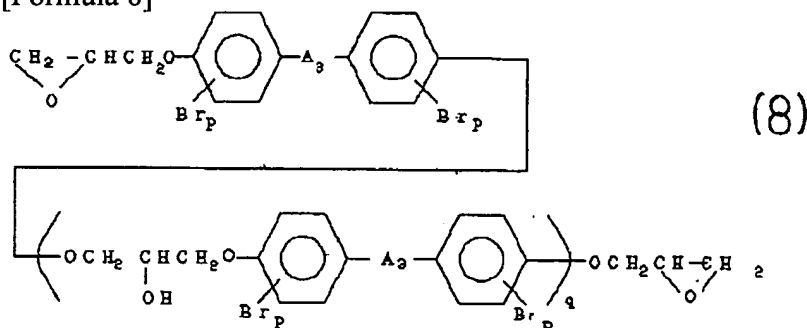


[0028] It is not only used independently, but it carries out this invention upwards, and triallyl isocyanurate and a triaryl SHIANU rate can mix and use both at a rate of arbitration respectively. In this invention, triallyl isocyanurate and a triaryl SHIANU rate demonstrate the effectiveness as a plasticizer and a cross linking agent. That is, improvement in the resin streak at the time of a press and improvement in crosslinking density are brought about.

[0029] The bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin used as one of the (c) components of the polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention is expressed with the following general formula (8).

[0030]

[Formula 8]



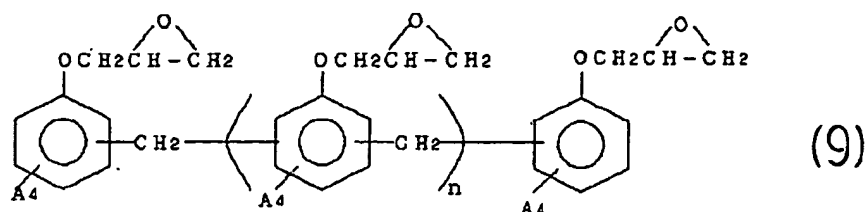
(8)

[式中、pは0～4の整数であり、qは平均値が0～1の数であり、A₃は炭素数1～3の低級アルキル基を表す。]

[0031] Among these, all p is 2, q is 0 substantially, and it is A₃. What is an isopropylidene radical can use it for this invention the best. The novolak epoxy resin similarly used as one of the (c) components is expressed with the following general formula (9).

[0032]

[Formula 9]



〔式中、 n は平均値が0～10の整数であり、 A_4 は水素原子、メチル基、または臭素原子を表す。〕

[0033] Among these, the average values of n are 0-5, and it is A_4 . What is a hydrogen atom or a methyl group can use it for this invention the best, and one sort or two sorts or more combine, and are used. (c) The phenol resin used as one of the components has two or more phenolic hydroxyl groups in 1 molecule, and points out the novolak resin and resol resin which are independent from a phenol, cresol, a xylene, a propyl phenol, p tert amylphenol, butylphenol, octyl phenol, phenylphenol, an allyl compound phenol, bisphenol A, etc., and use them together and are compounded. Among these, since the novolak resin and resol resin which are compounded from butylphenol or phenylphenol are excellent in compatibility with each component of (a), (b) and (c), (i), (c), and (ii), it can be used for this invention the best, and one sort or two sorts or more combine, and are used.

[0034] The novolak epoxy resin of a bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin is indispensable to the chemical-resistant and heat-resistant improvement by improvement in crosslinking density to fire-resistant grant among the above (c) components. Moreover, phenol resin acts as a curing agent of these epoxy resins, and it has the description of excelling in the storage stability after resin combination compared with other epoxy resin curing agents.

[0035] (c) Into a component, other epoxy resins may be blended in the range in which many properties, such as fire retardancy besides the above, chemical resistance, and thermal resistance, are not reduced. The functional group which includes carbon-carbon duplex association and/or three-fold carbon-carbon association as a partial saturation radical is shown that the compound which has at least one epoxy group used as a (d) component of the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention, and has at least one unsaturated bond radical should just be a compound which has at least one or more epoxy groups in 1 molecule, and has at least one or more unsaturated bond radicals. As a typical example, they are allyl glycidyl ether, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, etc.

[0036] (d) A component has the description of contributing to improvement in the resin melting flowing characteristic. And low thermal expansion nature can be given to a hardening constituent after hardening. (a) explained above Among four components of - (d), on the basis of both sum, the (a) component is 40 % of the weight, the 98 - (b) component is 2 - 60 % of the weight, more preferably, the (a) component is 50 % of the weight, and the 95 - (b) component of the blending ratio of coal of the (a) component and the (b) component is 5 - 50% of the weight of the range.

[0037] (b) Less than 2 % of the weight of the improvement of chemical resistance [component] is insufficient, and it is not desirable. Conversely, since dielectric characteristics, fire retardancy, and a moisture absorption property will fall and it will become a very weak ingredient after hardening if it exceeds 60 % of the weight, it is not desirable. furthermore, the rate of the (a) component and the (c) component -- the above -- if out of range, the film obtained by the cast method is dramatically weak, and since it has the sticky front face, it is not desirable.

[0038] (c) The blending ratio of coal of a component has 10 - 90 desirable % of the weight on the basis of the sum of the (a) component, the (b) component, and the (c) component, and is 40 - 80 % of the weight more preferably. (c) Since dielectric characteristics will fall if a component exceeds 90 % of the weight, it is not desirable. Moreover, when the (c) component is less than 10 % of the weight, the amelioration by the epoxy resin, i.e., chemical resistance, fire retardancy, etc. are inadequate, and it is not desirable. Moreover, since bond strength with a metallic foil also falls, it is not desirable.

[0039] (c) When the blending ratio of coal of the bromination poly glycidyl ether epoxy resin in a

component and a novolak epoxy resin is determined by balance chemical-resistant [as the whole resin constituent of this invention], and fire-resistant and increases the blending ratio of coal of a novolak epoxy resin, chemical resistance improves, but it is desirable in order for fire-resistant grant to use a bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin so that the content of the bromine on the basis of the sum of (a) - (d) component may become 5 % of the weight or more and 20 % of the weight or less. [0040] Moreover, the blending ratio of coal of the phenol resin in the (c) component is good to prepare so that 0.5-1.5Eq of amounts of the phenolic hydroxyl group in this resin may become the range of 0.6-1.2Eq more preferably to the total amount of the above-mentioned epoxy resin. (d) The blending ratio of coal of a component is 0.2 - 6 % of the weight still more preferably 0.1 to 20% of the weight preferably 0.1 to 30% of the weight on the basis of the sum of the (a) component, the (b) component, the (c) component, and the (d) component. (d) If a component exceeds 30 % of the weight, a chemical-resistant improvement is inadequate and it is not desirable. Moreover, less than 0.1 % of the weight of reduction of coefficient of linear expansion is insufficient, and it is not desirable.

[0041] In this invention, if the polyphenylene ether resin which contains a bromine or chlorine as a (a) component is used or a bromination epoxy resin is used as a (c) component, a fire-resistant resin constituent can be obtained. The desirable halogen content for giving fire retardancy is 10 % of the weight or more more preferably 5% of the weight or more on the basis of the sum of (a) - (d) component. Since the thermal stability of this resin constituent will fall if a bromine content exceeds 20 % of the weight, it is not desirable.

[0042] A mechanical strength is raised, and in order to increase dimensional stability, the base material of the (e) component can be added to the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention. As a base material used for this invention, "roving cloth, a cross, a chopped strand mat, Various glass fabric", such as a surfacing mat, "an asbestos cloth, a metal fiber cloth and other composition or a natural inorganic fiber cloth", "vinylon, polyester fiber, an acrylic fiber, all aromatic polyamide fiber, Textile-fabrics or nonwoven fabric" obtained from synthetic fibers, such as polytetrafluoroethylene fiber, It is independent, respectively, or "natural fiber cloths, such as a cheesecloth, hemp cloth, and felt," a "carbon fiber cloth", "natural cellulose type cloth, such as kraft paper, cotton rag paper, and paper-glass interweaving paper," etc. combine two or more sorts, and are used.

[0043] The rate that the base material of the (e) component in the hardenability composite material of this invention occupies is 20 - 70 % of the weight still more preferably ten to 80% of the weight more preferably five to 90% of the weight on the basis of 100 % of the weight of hardenability composite material. If a base material becomes less than 5 % of the weight, the dimensional stability and reinforcement after hardening of composite material are inadequate, and if base materials increase in number more than 90 % of the weight, neither the dielectric characteristics of composite material nor fire retardancy is inferior and desirable.

[0044] As a metallic foil used by this invention, copper foil, aluminium foil, etc. are mentioned, for example. Although especially the thickness is not limited, 5-200 micrometers is the range of 5-100 micrometers more preferably. Moreover, as a metal plate used for this invention, a griddle, an aluminum plate, a silicon steel plate, a stainless plate, etc. are mentioned, for example. Although especially the thickness is not limited, it is the range of 0.2mm - 5mm. In advance of an activity, a metal plate performs mechanical polish of sanding by abrasive paper or abrasive cloth, wet blasting, dry type blasting, etc. in order to improve the adhesive property, further, can perform cleaning, etching, alumite processing, chemical film processing, etc., and can use it. In an aluminum plate, although it is desirable to degrease by the sodium carbonate after polish and to etch by the sodium hydroxide, it is not limited to especially this approach.

[0045] The melting blending method performed by heating four persons with the solution mixing method which homogeneity is made to dissolve or distribute in a solvent, or an extruder as an approach of mixing four components of the above-mentioned (a) - (d) component can be used. As a solvent used for solution mixing, "halogen system solvents, such as dichloromethane, chloroform, and a trichloroethylene," "aromatic series system solvents, such as benzene, toluene, and a xylene," "ketone

solvent, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone," , and a tetrahydrofuran are independent, or it is used combining two or more sorts.

[0046] The application may be made to respond and fabricate and harden the resin constituent of this invention beforehand. Especially the shaping approach is not limited. Usually, the cast method which is made to dissolve in the solvent which mentioned the resin constituent above, and is fabricated in a favorite form, or the heating scorification which carries out heating fusion and fabricates a resin constituent in a favorite form is used. The cast method and heating scorification which were mentioned above may be performed independently. Moreover, you may carry out combining each. For example, dozens of several - sheet laminating of the film of this resin constituent created by the cast method can be carried out, heating fusion can be carried out with heating scorification, for example, a press-forming machine, and the sheet of this resin constituent can be obtained.

[0047] Accept (a) - (c) component and the need for this invention, for example, homogeneity is made to dissolve or distribute other components as an approach of manufacturing the hardenability composite material of this invention, in solvents, such as the above-mentioned halogen system, an aromatic series system, and a ketone system, or the mixed solvent of those, and the approach of drying, after carrying out impregnation to a base material is mentioned. Impregnation is performed by immersion (dipping), spreading, etc. It is also possible to repeat impregnation two or more times if needed, and it is also possible to prepare in the resin presentation which repeats impregnation using two or more solutions with which a presentation differs from concentration in this case, and is eventually considered as hope, and the amount of resin.

[0048] A coupling agent can be used for the hardenability composite material of this invention in order to improve the adhesive property in the interface of resin and a base material if needed. As a coupling agent, general things, such as a silane coupling agent, a titanate coupling agent, an aluminate coupling agent, and a zircoaluminate coupling agent, can be used. Although crosslinking reaction is caused with means, such as heating, and the resin constituent of this invention hardens so that it may mention later, reaction temperature in that case may be made low, or it may use it, making a radical initiator contain in order to promote the crosslinking reaction of a partial saturation radical.

[0049] The amount of the radical initiator used for the resin constituent of this invention is 0.1 - 8 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight on the basis of the sum of the (a) component and the (b) component. When the typical example of a radical initiator is given, benzoyl peroxide, A cumene hydroperoxide, 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-dihydro peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexyne -3, di-t-butyl peroxide, T-butyl-cumyl-peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-m-isopropyl) benzene, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, Dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxyisophthalate, T-butyl peroxybenzoate, 2, and 2-screw (tert-butyl peroxide) butane, Although there are peroxides, such as 2 and 2-screw (tert-butyl peroxide) octane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (benzoylperoxy) hexane, JI (trimethylsilyl) peroxide, and trimethylsilyl triphenyl silyl peroxide, it is not limited to these. Moreover, although it is not a peroxide, 2, the 3-dimethyl -2, and 3-diphenyl butane can also be used as a radical initiator. However, the initiator used for hardening of this resin constituent is not limited to these examples.

[0050] A hardening accelerator may be used the making the (c) component of this resin constituent and the (d) component other than the radical initiator mentioned above react object. As a hardening accelerator, well-known things, such as an amine system compound, an imidazole system compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound like diazabicycloundecen, an organic phosphine compound, an organic phosphine and an organic boron complex, the 4th class ammonium compound, and the 4th class phosphonium compound, can be used, for example. The detail of the technique about a hardening accelerator is shown, for example in the Kakiuchi ***** , the "epoxy resin latest advance" (Shokodo, 1990), Chapter 4, and its bibliography.

[0051] The bulking agent and additive of an amount of the range which do not spoil a property original for the object to which the desired engine performance is made to give according to the application can be blended and used for the resin constituent of this invention. The bulking agent may be fibrous, or may be powdered, and can mention carbon black, a silica, an alumina, talc, a mica, a glass bead, a glass

hollow ball, etc. As an additive, an antioxidant, a thermostabilizer, an antistatic agent, a plasticizer, a pigment, a color, a coloring agent, etc. are mentioned. Moreover, fire-resistant assistants, such as a flame retarder of a chlorine system, a bromine system, and the Lynn system, and NbSbO_3 and $1/[\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{and } 4\text{H}_2\text{O}]$, can also be used together in order to aim at much more fire-resistant improvement. Furthermore, it is also possible in other thermoplastics or thermosetting resin a kind or to blend two or more sorts.

[0052] The hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention is obtained by hardening the hardenability polyphenylene ether epoxy resin hardened material stated above. The approach of hardening is arbitrary and can adopt the approach by heat, light, an electron ray, etc. When hardening with heating, although the temperature changes also with the existence of a radical initiator and a hardening accelerator, or its classes, it is more preferably chosen in 120-250 degrees C 80-300 degrees C. Moreover, time amount is 1 minute - 5 hours more preferably for 1 minute to about 10 hours.

[0053] The obtained hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent can analyze a resin presentation using approaches, such as an infrared-absorption-spectrum method, a high-resolution solid-state nuclear-magnetic-resonance spectral method, and thermal cracking gas chromatography. The hardening composite material of this invention can be used by at least the shape of a film, at least one kind of metallic foil and/or a metal plate, and one side as a layered product which consists of hardening resin constituents which made an above-mentioned metallic foil and/or an above-mentioned metal plate rival.

[0054] The hardening composite material of this invention is obtained by hardening the hardenability composite material which carried out in this way and was obtained by approaches, such as heating. Especially the manufacture approach is not limited, while it makes between each class paste up this hardenability composite material on the bottom of two or more sheet superposition and heating application of pressure, it can perform heat curing, and it can obtain the hardening composite material of desired thickness. Moreover, it is also possible to obtain the hardening composite material of new lamination combining the hardening composite material and hardenability composite material which carried out adhesion hardening once. Although laminate molding and hardening are usually simultaneously performed using a heat press etc., both may be performed independently, respectively.

That is, it can be made to harden by processing the composite material of un-hardening [which carried out laminate molding beforehand and was obtained], or semi-hardening by heat treatment or the option. [0055] shaping and hardening -- the temperature of 80-300 degrees C, the pressure of 0.1-1000kg/cm², and the range of 1 minute - time amount 10 hours -- it can carry out more preferably the temperature of 120-250 degrees C, the pressure of 1-100kg/cm², and in 1 minute - time amount 5 hours. The layered product of this invention consists of the hardening composite material and the metallic foils of this invention. Moreover, a laminate is the same, it consists of hardening composite material and a metal plate, and a metal flare laminate consists of a metallic foil, hardening composite material, and a metal plate.

[0056] The approach of carrying out heat curing, for example as an approach of manufacturing the layered product, laminate, and metal flare laminate of this invention, at the same time it carries out a laminating by lamination [/ for the purpose of hardenability composite material, and the metallic foil and/or metal plate of this invention] and makes between each class paste up on the bottom of heating application of pressure can be mentioned. For example, in a layered product, the laminating of hardenability composite material and the metallic foil is carried out by the lamination of arbitration. A metallic foil can be used also as an interlayer also as a surface.

[0057] In a laminate, the laminating of the hardenability composite material is carried out to the base in a metal plate to one side or both sides of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. In a metal flare laminate, the laminating of the metallic foil is carried out to the base through hardenability composite material to one side or both sides of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. in a metal plate. Under the present circumstances, a metallic foil may be used as an interlayer in addition to the maximum surface, although used as the maximum surface.

[0058] It is also possible to repeat others, a laminating, and hardening two or more times, and to multilayer. [above] Adhesives can also be used for adhesion of a metallic foil and a metal plate. As adhesives, although an epoxy system, acrylic, a phenol system, a cyanoacrylate system, etc. are mentioned, it is not limited to especially these. The above-mentioned laminate molding and hardening can be performed on the same conditions as the hardening composite material of this invention.

[0059]

[Example] Although an example is hereafter given and explained in order to clarify this invention further, the range of this invention is not limited to these examples. The following was used for the following examples as each component.

Polyphenylene ether resin: - Pori (2, the 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether)

etasp/c=0.54 (30 degrees C, chloroform solution of 0.5 g/dl)

Epoxy resin: - high bromination bisphenol A glycidyl ether epoxy resin Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make AER735 Weight per epoxy equivalent 350 Bromine content 48 % of the weight - cresol novolak epoxy resin: Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make ECN273 Weight per epoxy equivalent 220 initiators: 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexyne -3 (Nippon Oil & Fats par hexyne 25B)

Curing agent: 2E4MZ 2-ethyl-4-methylimidazole BPR t-butylphenol resol resin (Gunei Chemical Industry PS2657)

Glass fabrics: The product made from E glass, and eyes 48 g/m² Or 105 g/m² [0060]

[Examples 1-4]

A hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent and a hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent; mixed using the Henschel mixer by each presentation which showed polyphenylene ether, triallyl isocyanurate (TAIC) or a triaryl SHIANU rate (TAC), an epoxy resin, a curing agent, allyl glycidyl ether, and an initiator in a table 1, it was made to fabricate and harden on 200 degrees C and the conditions of 2 hours with a press-forming machine, and the hardened material with a thickness of about 1mm was created.

[0061] Even if it boiled this hardened material for 5 minutes in the trichloroethylene, change of curvature and an appearance was not accepted but dimensional stability was good.

[0062]

[Examples 5-8]

Hardenability composite material; each component was dissolved or distributed in the trichloroethylene by each presentation shown in a table 2. Glass fabrics were immersed in this solution, performed impregnation, it was made to dry in air oven, and hardenability composite material was obtained.

[0063] Layered product; copper foil with a thickness of 35 micrometers was put on two or more sheet superposition and its both sides, shaping hardening of the above-mentioned hardenability composite material was carried out with the press-forming machine, and the layered product was obtained so that the thickness after shaping might be set to about 0.8mm. The hardening conditions of each example were shown in a table 3. Each pressure is 40kg/cm². It carried out. About many physical properties, it is as in a table 3.

[0064]

[The examples 1 and 2 of a comparison] Each component was dissolved or distributed in the trichloroethylene by each presentation shown in a table 2, without using the allyl compound glycidyl ether. Impregnation was performed by the same approach as examples 5-8, and this solution was dried in air oven. Moreover, the obtained hardenability composite material carried out shaping hardening by the same approach as examples 5-8, and obtained the layered product.

[0065] Thus, many physical properties of the obtained layered product were measured by the following approaches.

The layered product which removed 1 and trichloroethylene-proof nature copper foil was started on 25mm square, it boiled for 5 minutes in the trichloroethylene, and change of an appearance was observed by viewing.

It measured by 2, the dielectric constant, and 1MHz of dielectric dissipation factors.

[0066] The layered product which removed 3 and pewter thermal-resistance copper foil was started on 25mm square, it floated for 120 seconds during the 280-degree C pewter bath, and change of an appearance was observed by viewing.

After cutting down the test piece with a width of face [of 20mm], and a die length of 100mm from 4 and a copper foil ***** strength layered product and putting parallel slitting with a width of face of 10mm into a copper-foil face, copper foil was continuously lengthened and removed with 50mm speed for /in the vertical direction to the field, the stress at that time was measured with the tension tester, and the minimum value of the stress was shown.

[0067] The layered product which removed 5 and thermal expansion property copper foil was started on 7mm square, and the amount of thermal expansion of the thickness direction was measured with the apparatus for thermomechanical analysis with programming-rate the speed for /of 20 degrees C.

They are 6 and a resin streak hardenability composite-material ingredient by the press-forming machine for 10 minutes in 170 degrees C of three-sheet piles 22kg/cm² of planar pressure It pressed, weighing capacity of the overflowing resin was carried out, and the value broken by weight of the hardenability composite-material ingredient before pressing this was shown.

[0068] Even if it left all hardenability composite material for three months at 23 degrees C, resin streak nature was still good. Moreover, aging of many physical properties of this hardenability composite material was not accepted. Moreover, resin streak nature increased by blending allyl glycidyl ether so that clearly from the comparison with an example 5 and the example 1 of a comparison. Furthermore, although chemical property and an electrical property did not change by blending allyl glycidyl ether so that clearly from the comparison with an example 5, the example 1 of a comparison, and an example 6 and the example 2 of a comparison, the coefficient of linear expansion of the thickness direction was reduced compared with what does not blend allyl glycidyl ether. This shows that the layered product of this invention is desirable as a charge of multilayer printed wiring board lumber.

[0069]

[Example 9] The laminating of the three hardenability composite material obtained in the example 5 on the aluminum plate with a thickness of 1.0mm which performed polish, cleaning, and etching processing is carried out, and they are 220 degrees C, 30 minutes, and 40kg/cm². Press forming was carried out on conditions and the laminate was produced. The thermal resistance of this laminate is 25-degree-C/W, and was excellent in heat heat dissipation nature compared with the case (60-degree-C/W) where an aluminum plate is not used.

[0070] Thermal resistance formed the circuit on the 35mmx50mm sample, soldered the 100-ohm chip resistor, and performed it by measuring the temperature rise after electrical-potential-difference impression.

[0071]

[Example 10] The laminating of three hardenability composite material and the copper foil with a thickness of 35 micrometers which were obtained in the example 8 on the aluminum plate with a thickness of 1.0mm which performed polish, cleaning, and etching processing is carried out, and they are 220 degrees C, 30 minutes, and 40kg/cm². Press forming was carried out on conditions and the metal flare laminate was produced. When the thermal resistance of this laminate is measured by the same approach as an example 8, it is 23-degree-C/W, and it excelled in heat dissipation nature.

[0072]

[A table 1]

	組成 (重量部)								硬化条件		a) 耐トリクロロ エチレン性
	ポリフェニ レンエーテ ル樹脂	TAIC or TAC	エポキシ樹脂		フェノール樹脂	硬化剤	開始剤	不飽和基とエポ キシ基を有する 化合物	温度 (°C)	時間 (hr)	
			AER 735	ECN 273							
実施例1	65	16 (TAIC)	15	10	10	1.4	2.0	3 (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○
実施例2	50	12.5 (TAIC)	20	15	15	2.0	2.0	3 (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○
実施例3	35	10 (TAC)	25	20	20	2.6	1.5	5 (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○
実施例4	30	10 (TAIC)	25	22.5	22.5	2.6	1.5	5 (グリシジルメ タクリレート)	200	2	○

a) ○：外観は良好であった。
x：膨潤と反りが認められた。

[0073]

[A table 2]

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	
組成	ポリフェニレン エーテル樹脂	35.0	65.0	80.0	30.0	35.0	65.0	
	TAIC	5	11.5	14.1	5	5	11.5	
	エポキ	25.0	10.1	7.7	25.0	25.0	10.1	
	シ樹脂	18.7	13.5	5.8	18.7	18.7	13.5	
	フェノ ール 樹脂	21.3	11.5	6.6	21.3	21.3	11.5	
		2E4MZ	0.44	0.24	0.13	0.44	0.44	0.24
	開始剤	1.2	2.3	2.8	1.2	1.2	2.3	
	AGE a)	10	5	0.5	20	0	0	
	基材	種類 b)	E	E	E	E	E	E
		重量%	50	50	41	50	50	50
樹脂中の臭素含有量 (%)		9.2	4.1	3.1	11.3	11.3	4.2	

a) AGE: アリルグリシジルエーテル

b) E: Eガラスクロス

[0074]

[A table 3]

	a) 保存 安定性	樹脂 流れ性 (%)	硬化条件		b) 耐トリクロロ エチレン性	誘電率	誘電正接	b) ハンダ 耐熱性	銅箔引き 剥し強さ (kg/cm)	難燃性 UL-94	線膨張率 (ppm/°C)
			温度(°C)	時間(hr)							
実施例5	○	10	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	134
実施例6	○	-	180	2	○	3.7	0.007	○	1.4	V-1	150
実施例7	○	-	180	2	○	3.5	0.005	○	1.4	HB	120
実施例8	○	20	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	134
比較例1	○	4	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	169
比較例2	○	-	180	2	○	3.7	0.007	○	1.3	V-1	160

a) 23°Cで三ヶ月保存

○：良好であった。

×：樹脂流れ性が低下した。

b) ○：外観は良好であった。

×：反りと膨潤が見られた。

[0075]

[Effect of the Invention] The hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention

has the following descriptions.

Although the resin streak at the time of a press is good since 1, a specific epoxy resin, and phenol resin were used together and a triaryl SHIANU rate and triallyl isocyanurate had the effectiveness as a plasticizer further, the (d) component makes the resin streak much more good further.

[0076] It excels in 2 and storage stability, even after saving for three months at 23 degrees C, a good resin streak is held, and the physical-properties lowering after hardening is not accepted.

Each component used for 3 and this resin constituent is mutually excellent in compatibility, and can realize the thermal resistance and chemical resistance which were excellent after hardening.

the resin constituent with which the hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent of this invention uses (a) polyphenylene ether, (b) triallyl isocyanurate and/or a triaryl SHIANU rate, (c) (i) bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin, (ii) novolak epoxy resin, and (iii) phenol resin as an indispensable component, and (d) -- it consists of compounds which have at least one epoxy group, and have at least one unsaturated bond radical, and is the constituent excellent in dimensional stability, especially the coefficient of linear expansion of a Z direction. That is, since each component of (b) and (c) carries out a chemical bond through the (d) component by addition of the (d) component, it is thought that the denser three-dimensional structure is formed.

[0077] Therefore, the ingredient of this invention can be used as a dielectric material, an insulating material, a heat-resisting material, etc. in fields, such as electric industry, electronic industry, and space, aviation. It is especially used suitably as prepreg for one side, both sides, a multilayer printed board, a semi rigid substrate, a metal base substrate, and multilayer printed boards. Moreover, the ingredient of this invention can be used good between the moisture absorption-proof [heat-resistant] insulation, therefore a line as adhesives the high density circuit board 100 micrometers [or less], a multilayered circuit board with a thickness [of a interphase insulating layer] of 200 micrometers or less, and for the circuit boards for mounting.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is based on the sum of 98 - polyphenylene ether [40% of the weight of], (b) and (a) component, and the (b) component on the basis of the sum of (a), the (a) component, and the (b) component. It is based on the sum of 2 - 60% of the weight of triallyl isocyanurate and/or a triaryl SHIANU rate, (c), the (a) component, the (b) component, and the (c) component. 10 - 90% of the weight of (i) bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin, (ii) It is based on the sum of the resin constituent which uses a novolak epoxy resin and (iii) phenol resin as an indispensable component, (d), the (a) component, the (b) component, the (c) component, and the (d) component. the compound which has 0.1 - 30% of the weight of at least one epoxy group, and has at least one unsaturated bond radical -- since -- the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent characterized by becoming.

[Claim 2] The hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent according to claim 1 whose bromine content is 5 - 20 % of the weight.

[Claim 3] The hardening polyphenylene ether epoxy resin constituent which hardened the hardenability polyphenylene ether epoxy resin constituent according to claim 1 or 2, and was obtained.

[Claim 4] It is based on the sum of 98 - polyphenylene ether [40% of the weight of], (b) and (a) component, and the (b) component on the basis of the sum of (a), the (a) component, and the (b) component. It is based on the sum of 2 - 60% of the weight of triallyl isocyanurate and/or a triaryl SHIANU rate, (c), the (a) component, the (b) component, and the (c) component. 10 - 90% of the weight of (i) bromination bisphenol poly glycidyl ether epoxy resin, (ii) It is based on the sum of the resin constituent which uses a novolak epoxy resin and (iii) phenol resin as an indispensable component, (d), the (a) component, the (b) component, the (c) component, and the (d) component. The compound which has 0.1 - 30% of the weight of at least one epoxy group, and has at least one unsaturated bond radical, criteria [sum / of (e), the (a) component, the (b) component, the (c) component, the (d) component, and the (e) component] -- carrying out -- 5 - 90% of the weight of a base material -- since -- the hardenability composite material characterized by becoming.

[Claim 5] (a) Hardenability composite material according to claim 4 whose bromine content is 5 - 20 % of the weight on the basis of the sum of a component, the (b) component, the (c) component, and the (d) component.

[Claim 6] Hardening composite material which hardened a hardenability composite material according to claim 4 or 5, and was obtained.

[Claim 7] The layered product which consists of hardening composite material and a metallic foil according to claim 6.

[Claim 8] The laminate which carried out the laminating of the insulator which consists of a hardening composite material according to claim 6 on the metal base.

[Claim 9] The metal flare laminate which the laminating of the insulating layer which consists of a hardening composite material according to claim 6 is carried out to at least one side on the metal base, and is characterized by the thing of this insulating layer done to the maximum surface for the laminating of the metallic foil at least.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287191

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
B 3 2 B 27/00		7717-4 F		
C 0 8 G 59/40	N K E	8416-4 J		
C 0 8 K 5/3477		7242-4 J		
C 0 8 L 61/06	L N B	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-92691

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 石井 義行

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 誘導特性、耐薬品性、耐熱性、耐難燃性に優れ、低熱膨張特性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) ポリフェニレンエーテル樹脂、(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c) (i) 臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(ii) ノボラックエポキシ樹脂、(iii) フェノール樹脂、および (d) 少なくとも1個のエポキシ基を有し、且つ少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物からなる樹脂組成物を基材に含浸させて複合材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、98〜40重量%のポリフェニレンエーテル、

(b)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、2〜60重量%のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、

(c)、(a)成分、(b)成分および(c)成分の和を基準として、10〜90重量%の(i)臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(i i)ノボラックエポキシ樹脂および(i i i)フェノール樹脂を必須成分とする樹脂組成物、

(d)、(a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分の和を基準として、0.1〜30重量%の少なくとも1個のエポキシ基を有し、および少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物、
からなることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 臭素含有量が5〜20重量%である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (a)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、98〜40重量%のポリフェニレンエーテル、

(b)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、2〜60重量%のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、

(c)、(a)成分、(b)成分および(c)成分の和を基準として、10〜90重量%の(i)臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(i i)ノボラックエポキシ樹脂および(i i i)フェノール樹脂を必須成分とする樹脂組成物、

(d)、(a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分の和を基準として、0.1〜30重量%の少なくとも1個のエポキシ基を有し、および少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物、

(e)、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分の和を基準として5〜90重量%の基材、
からなることを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項5】 (a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分の和を基準として臭素含有量が5〜20重量%である請求項4記載の硬化性複合材料。

【請求項6】 請求項4または5記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項7】 請求項6記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【請求項8】 金属ベース上に請求項6記載の硬化複合材料からなる絶縁体を積層した積層板。

【請求項9】 金属ベース上の少なくとも片面に請求項6記載の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最表層に金属箔が積層されていることを特徴とする金属張り積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、硬化体と金属箔からなる積層体、および硬化体と金属ベースからなる積層板に関する。

【0002】本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

【0003】

【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張積層板への応用が試みられている。

【0004】銅張積層板材料としては、通常耐薬品性と耐熱性が要求される。ポリフェニレンエーテルはガラス転移温度約210℃という優れた耐熱性を有するが、芳香族系溶媒やハロゲン系溶媒に対しては膨潤、溶解しやすく耐薬品性に劣る材料である。ポリフェニレンエーテルの耐薬品性を改良し、かつエポキシ樹脂の耐熱性および誘電特性を改良する目的で両者をブレンドする方法が種々提案されている。

【0005】特公昭64-3223号公報には、ポリフェニレンエーテルと各種のエポキシ樹脂との組み合わせが開示されている。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAのポリグリシジルエーテルや3,3',5,5'-テトラプロモビスフェノールAのポリグリシジルエーテル、エポキシフェノールノボラック樹脂等汎用のものが使用されており、アミン類をはじめとする様々な公知の硬化剤が行われている。しかしこの硬化物は耐薬品性にひどく劣っており、プリント基板材料に要求される耐トリクロロエチレン性を全く示さない。

【0006】耐薬品性を改善し、さらに難燃性を付与し

た材料として、特開平2-55721号公報および同55722号公報には、(1)ビスフェノールポリグリシジルエーテル、エポキシノボラック、臭素化ビスフェノールの反応生成物からなる樹脂組成物、(2)ポリフェニレンエーテル、(3)ノボラック樹脂、(4)イミダゾールおよびポリアミン類、(5)亜鉛塩、(6)Sb₂O₅からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この硬化体においても耐トリクロロエチレン性の改善にはなお不十分であり、トリクロロエチレン煮沸後においてはざらつき等著しい変化が認められる。

【0007】一方、ヨーロッパ特許公報第315829号公報には、ポリフェニレンエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、およびアミン硬化剤からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながらこの硬化物の耐薬品性、及び熱膨張特性については、同明細中にはなんら説明がなされていない。本発明者らは、特願平2-207644号において耐薬品性の改良を提案した。特願平2-207644号には、(a)ポリフェニレンエーテル、(b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)エポキシ樹脂および硬化剤からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、該組成物は耐薬品性を満足するものの寸法安定性すなわち熱膨張特性についてはまだ不十分なレベルであり一層の低熱膨張特性が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性とエポキシ樹脂のバランスのとれた各種の性能および経済性を兼ね備え、かつ硬化後において優れた耐薬品性、耐熱性、難燃性に加えて低熱膨張特性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a)ポリフェニレンエーテル、(b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)

(i)臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(ii)ノボラックエポキシ樹脂、(iii)フェノール樹脂に(d)成分として少なくとも1個のエポキシ基を有しおよび少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物を添加することにより貯蔵安定性、成膜性に加えて樹脂の溶融流れ性に優れた硬化性ポリフェ

ニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物が得られ、かつ硬化後においては耐薬品性、耐熱性、難燃性に加えて低熱膨張率を示すことを見出し本発明を完成した。本発明は次に述べる7つの発明により構成される。

【0010】すなわち本発明の第1は、

(a)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、98~40重量%のポリフェニレンエーテル、

(b)、(a)成分と(b)成分の和を基準として、2~60重量%のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、

(c)、(a)成分、(b)成分および(c)成分の和を基準として、10~90重量%の(i)臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(ii)ノボラックエポキシ樹脂および(iii)フェノール樹脂を必須成分とする樹脂組成物、

(d)、(a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分の和を基準として、0.1~30重量%の少なくとも1個のエポキシ基を有し、および少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物、

からなることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0011】本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。

【0012】本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。本発明の第6は、金属ベース上に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した積層板を提供する。

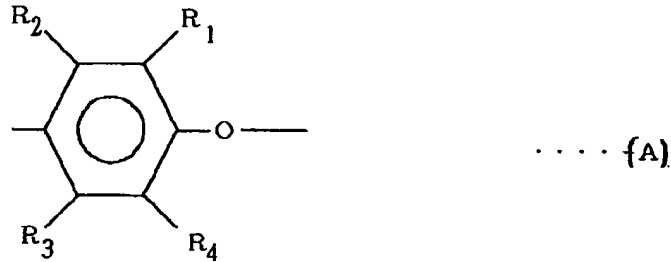
【0013】最後に本発明の第7は、金属ベース上の少なくとも片面に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最表層に金属箔が積層された金属張り積層板を提供する。以下にこの発明を詳しく説明する。本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは次の一般式(1)で表される。

【0014】

【化1】



〔式中、mは1～6の整数であり、Jは次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり〕



(ここに、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を表す。)

Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

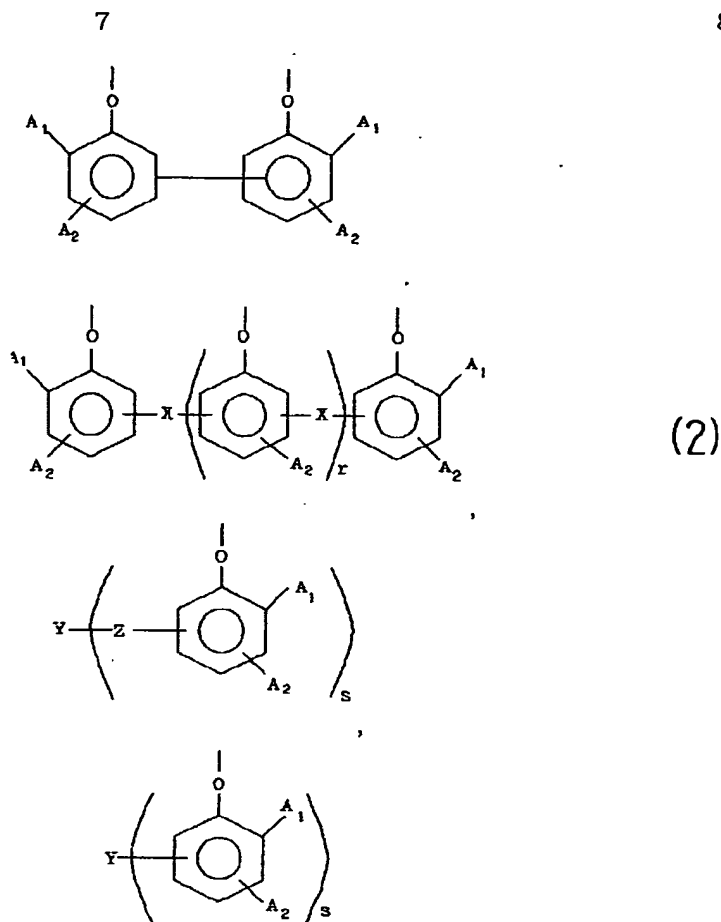
【0015】上記の、一般式(A)における $R_1 \sim R_4$ の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、ブロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。*

*ハロゲン原子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。

【0016】一般式(1)のQの代表的な例としては、つぎの4種の一般式(2)で表される化合物群が挙げられる。

【0017】

【化2】



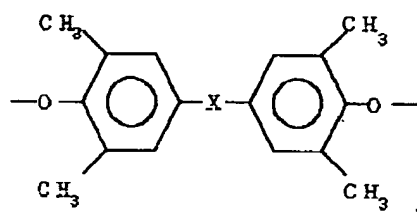
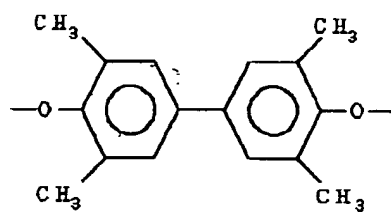
(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は0～4、 S は2～6の整数を表す。)

【0018】具体例として、下記一般式(3)、(4) * 【0019】
等が挙げられる。 * 【化3】

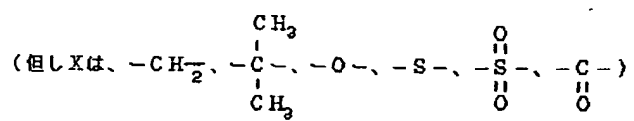
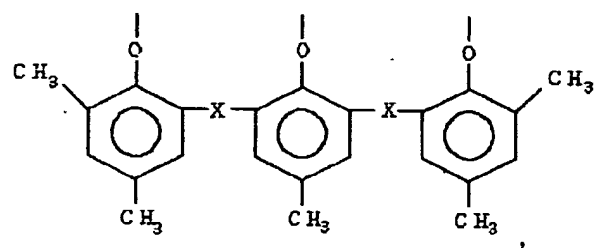
(6)

特開平5-287191

9



(3)



【0020】

【化4】

(7)

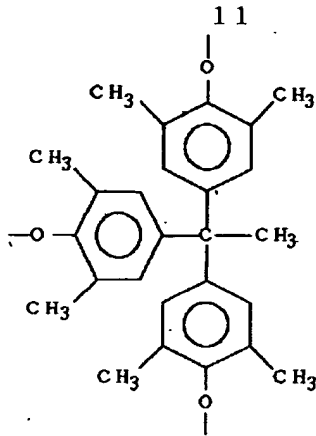
特開平5-287191

12

【0021】一般式(1)中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式(A)で表される単位
他、次の一般式(5)で表される単位が含まれていても
よい。

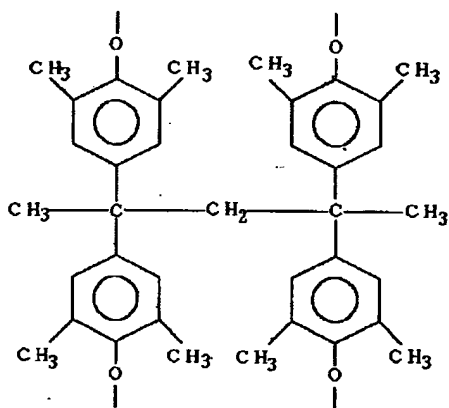
【0022】

【化5】



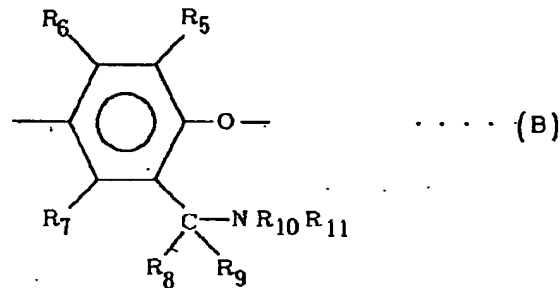
10

(4)



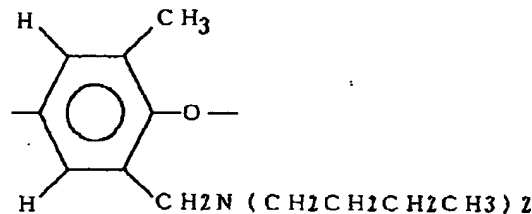
20

(5)



【式中、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、 R_{10} 、 R_{11} が同時に水素である事はない。】

一般式Bの単位の例としては、



等が挙げられる。

【0023】本発明に用いられる一般式(1)のポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の30 スチレングラフト重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと多官能フェノール化合物：一般式(6)、

【0024】

【化6】



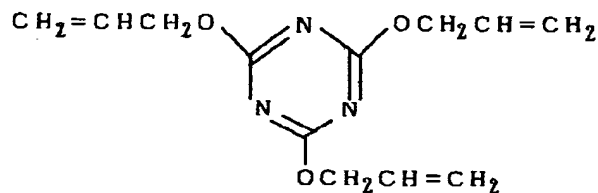
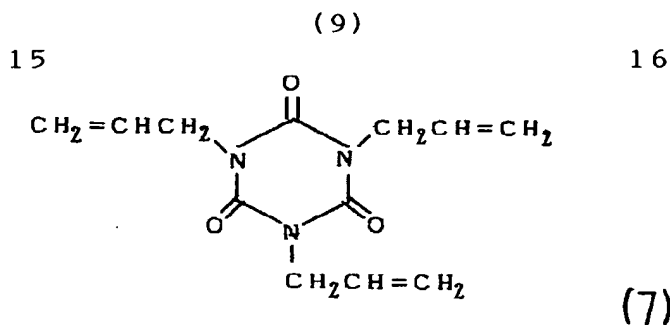
【0025】の存在下で重合して得られた多官能性ポリ*

*フェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に開示されているような一般式(A)および(B)の単位を含む共重合体等が挙げられる。以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶融樹脂流れを重視する硬化性樹脂組成物、例えば多層配線板用アリアレグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ましい。

【0026】本発明のポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、それぞれ次の構造式(7)で表される3官能性モノマーである。

【0027】

【化7】



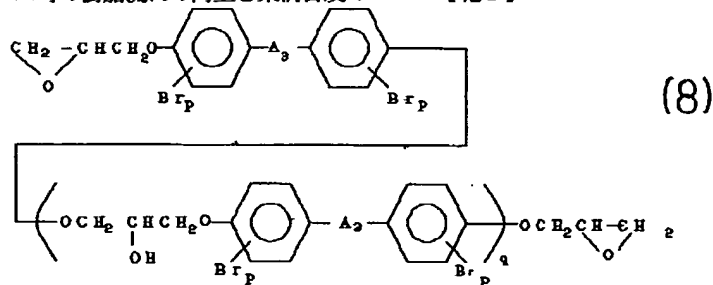
【0028】本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して用いることが可能である。本発明において、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートは、可塑剤ならびに架橋剤としての効果を発揮する。すなわち、プレス時の樹脂流れの向上と架橋密度の*

*向上をもたらす。

【0029】本発明のポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物の(c)成分の一つとして用いられる臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂とは、次の一般式(8)で表されるものである。

【0030】

【化8】



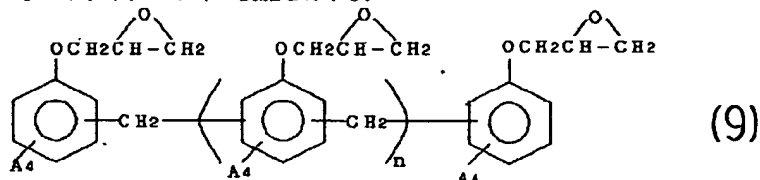
【式中、pは0～4の整数であり、qは平均値が0～1の数であり、A3は炭素数1～3の低級アルキル基を表す。】

【0031】このうち、pが全て2であり、qが実質的に0であり、A3がイソプロピリデン基であるものが本発明に最も良好に使用できる。同じく(c)成分の一つとして用いられているノボラックエポキシ樹脂とは、次※40

※の一般式(9)で表されるものである。

【0032】

【化9】



【式中、nは平均値が0～10の整数であり、A4は水素原子、メチル基、または臭素原子を表す。】

【0033】このうち、nの平均値が0～5であり、A★50★4が水素原子またはメチル基であるものが本発明に最も

良好に使用でき、1種もしくは2種以上が組み合わせて用いられる。(c)成分の一つとして用いられるフェノール樹脂とは、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するものであり、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、アミルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、アリルフェノール、ビスフェノールA等から単独で、又それらを併用して合成されるノボラック樹脂、レゾール樹脂を指す。このうちブチルフェノールまたはフェニルフェノールから合成されるノボラック樹脂、レゾール樹脂が(a)、(b)、および(c)(i)、(c)(ii)の各成分との相溶性に優れているので本発明に最も良好に使用でき、1種もしくは2種以上が組み合わせて用いられる。

【0034】以上の(c)成分のうち、臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂は難燃性の付与に、ノボラックエポキシ樹脂は架橋密度の向上による耐薬品性・耐熱性の向上に不可欠である。またフェノール樹脂はこれらエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、他のエポキシ樹脂硬化剤と比べて樹脂配合後の貯蔵安定性に優れるという特徴を有する。

【0035】(c)成分中には上記の他、難燃性、耐薬品性、耐熱性等の諸特性を低下させない範囲において他のエポキシ樹脂を配合してもよい。本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物の(d)成分として用いられる少なくとも1個のエポキシ基を有しかつ少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物とは、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有し、かつ少なくとも1個以上の不飽和結合基を有している化合物であればよく、また不飽和基としては炭素-炭素2重結合および/または炭素-炭素3重結合を含む官能基を示す。代表的な例としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等である。

【0036】(d)成分は、樹脂溶融流れ特性の向上に寄与するという特徴を有する。かつ硬化後においては硬化組成物に低熱膨張性を付与することができる。以上説明した(a)~(d)の4つの成分のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和を基準として(a)成分が98~40重量%、(b)成分が2~60重量%であり、より好ましくは(a)成分が95~50重量%、(b)成分が5~50重量%の範囲である。

【0037】(b)成分が2重量%未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると誘電特性、難燃性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料になるので好ましくない。さらに、(a)成分と(c)成分の割合が上記範囲外では、キャスト法により得られたフィルムは非常に脆く、且つべたついた表面を有するので好ましくない。

【0038】(c)成分の配合割合は(a)成分、

(b)成分および(c)成分の和を基準として10~90重量%が好ましく、より好ましくは40~80重量%である。(c)成分が90重量%を超えると誘電特性が低下するので好ましくない。また(c)成分が10重量%未満のときは、エポキシ樹脂による改良すなわち耐薬品性、難燃性等が不十分であり好ましくない。また金属箔との接着強度も低下するので好ましくない。

【0039】(c)成分中における臭素化ポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂の配合割合は、本発明の樹脂組成物全体としての耐薬品性と難燃性のバランスによって決定されるものであり、ノボラックエポキシ樹脂の配合割合を増すことにより耐薬品性は向上するが、(a)~(d)成分の和を基準とする臭素の含有量が5重量%以上、20重量%以下となるように臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂を用いるのが難燃性付与のため好ましい。

【0040】また(c)成分中におけるフェノール樹脂の配合割合は、該樹脂中のフェノール性水酸基の量が上記エポキシ樹脂の総量に対して0.5~1.5当量、より好ましくは0.6~1.2当量の範囲になるよう調整するのがよい。(d)成分の配合割合は(a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分の和を基準として0.1~30重量%、好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.2~6重量%である。(d)成分が30重量%を超えると耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。また0.1重量%未満では線膨張率の低減が不十分であり好ましくない。

【0041】本発明において、(a)成分として臭素または塩素を含むポリフェニレンエーテル樹脂を用いたり、(c)成分として臭素化エポキシ樹脂を用いると、難燃性の樹脂組成物を得ることができる。難燃性を付与するための好ましいハロゲン含量は、(a)~(d)成分の和を基準として5重量%以上、より好ましくは10重量%以上である。臭素含有量が20重量%を超えると該樹脂組成物の熱安定性が低下するので好ましくない。

【0042】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために(e)成分の基材を加えることができる。本発明に用いられる基材としては、"ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布"、"アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布"、"ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布"、"綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布"、"カーボン繊維布"、"クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混繊維などの天然セルロース系布"などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0043】本発明の硬化性複合材料における(e)成分の基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量%を基準として5~90重量%、より好ましくは10~80重量%さらに好ましくは20~70重量%である。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

【0044】本発明で用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μ m、より好ましくは5~100 μ mの範囲である。また本発明に用いられる金属板としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、0.2mm~5mmの範囲である。金属板は使用に先立ち、その接着性を改善するため研磨紙や研磨布によるサンディング、湿式ブラスト、乾式ブラスト等の機械的研磨を行い、さらに脱脂、エッチング、アルマイト処理、化成皮膜処理等を施して用いることができる。アルミニウム板では、研磨後炭酸ナトリウムで脱脂し、水酸化ナトリウムでエッチングするのが好ましいが、とくにこの方法に限定されない。

【0045】上記の(a)~(d)成分の4つの成分を混合する方法としては、四者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、“ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒”、“ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒”、“アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒”、テトラヒドロフランが単独であるいは二種以上を組み合わせて用いられる。

【0046】本発明の樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて成形、硬化させてもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱溶融し好みの形に成形する加熱溶融法が用いられる。上述したキャスト法と加熱溶融法は単独で行ってもよい。またそれぞれを組み合わせで行ってもよい。例えば、キャスト法で作成された本樹脂組成物のフィルムを数枚~数十枚積層し、加熱溶融法、例えばプレス成形機で加熱溶融し、本樹脂組成物のシートを得ることができる。

【0047】本発明の硬化性複合材料を製造する方法としては、例えば本発明の(a)~(c)成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行わ

れる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0048】本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニートカップリング剤等一般のものが使用できる。本発明の樹脂組成物は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり不飽和基の架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。

【0049】本発明の樹脂組成物に用いられるラジカル開始剤の量は(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3,ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルキシルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキシルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化化物があるがこれらに限定されない。また過酸化化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。

【0050】上述したラジカル開始剤の他に、本樹脂組成物の(c)成分と(d)成分とを反応させる目的で硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤としては、例えばアミン系化合物、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン・有機ボロン錯体、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム化合物等公知のものを用いることができる。硬化促進剤に関する技術の詳細については、例えば垣内弘編著、「エポキシ樹脂 最近の進歩」(昭晃堂、1990)、第4章およびその引用文献に示されている。

【0051】本発明の樹脂組成物は、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない

範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{NbSbO}_3 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ 等の難燃助剤を併用することもできる。さらには、他の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種

【0052】本発明の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂硬化物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化促進剤の有無やその種類によっても異なるが、80～300℃、より好ましくは120～250℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分～10時間程度、より好ましくは1分～5時間である。

【0053】得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気共鳴スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。本発明の硬化複合材料はフィルム状、あるいは少なくとも1種類の金属箔および/または金属板と、少なくとも片面に上述の金属箔および/または金属板を張り合わせた硬化樹脂組成物から構成される積層体として使用されることが可能である。

【0054】本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱*

ポリフェニレンエーテル樹脂:

・ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

$\eta_{sp}/c=0.54$ (30℃, 0.5g/dlのクロロホルム溶液)

エポキシ樹脂:

・高臭素化ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂

旭化成工業(株)製 AER735 エポキシ当量 350

臭素含量 48重量%

・クレゾールノボラックエポキシ樹脂:

旭化成工業(株)製 ECN273 エポキシ当量 220

開始剤: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパ ※B)

ーオキシ)ヘキシシン-3 (日本油脂パーヘキシシン25 ※50 硬化剤:

*レス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0055】成形および硬化は、温度80～300℃、圧力0.1～1000kg/cm²、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度120～250℃、圧力1～100kg/cm²、時間1分～5時間の範囲で行うことができる。本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。また積層板とは、同じく硬化複合材料と金属板より構成されるものであり、金属張り積層板とは、金属箔、硬化複合材料、および金属板より構成されるものである。

【0056】本発明の積層体、積層板、および金属張り積層板を製造する方法としては、例えば本発明の硬化性複合材料と、金属箔および/または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。例えば積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。

【0057】積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

【0058】上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化複合材料と同様の条件で行うことができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。以下の実施例には各成分として次のようなものを用いた。

2E4MZ 2-エチル-4-メチルイミダゾール
BPR t-ブチルフェノールレゾール樹脂
(群衆化学 PS2657)

ガラスクロス: Eガラス製、目付48g/m² または105g/m²

【0060】

【実施例1~4】

硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物および硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物; ポリフェニレンエーテル、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、又はトリアリルシアヌレート (TAC)、エポキシ樹脂、硬化剤、アリルグリシジルエーテル、および開始剤を表1に示した夫々の組成でヘンシェルミキサーを用いて混合し、プレス成形機により200℃、2時間の条件で成形・硬化させ、厚み約1mmの硬化物を作成した。

【0061】この硬化物は、トリクロロエチレン中で5分間煮沸しても反りおよび外観の変化は、認められず寸法安定性は良好であった。

【0062】

【実施例5~8】

硬化性複合材料; 表2に示した夫々の組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させ、硬化性複合材料を得た。

【0063】積層体; 成形後の厚みが約0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表3に示した。圧力はいずれも40kg/cm² とした。諸物性については表3の通り。

【0064】

【比較例1、2】アリルグリシジルエーテルを用いずに表2に示した夫々の組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解あるいは分散させた。この溶液を実施例5~8と同様な方法で含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させた。また得られた硬化性複合材料は実施例5~8と同様な方法で成形硬化し積層体を得た。

【0065】このようにして得られた積層体の諸物性を以下の方法で測定した。

1、耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視により観察した。

2、誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行った。

【0066】3、ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、280℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4、銅箔引き剥し強さ

積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。

【0067】5、熱膨張特性

銅箔を除去した積層体を7mm角に切り出し、厚さ方向の熱膨張量を昇温速度20℃/分の速さで熱機械分析装置により測定した。

6、樹脂流れ

硬化性複合材料材料を3枚重ね170℃にて10分間プレス成形機により面圧22kg/cm² でプレスし、はみ出した樹脂を秤量し、これをプレス前の硬化性複合材料材料の重さで割った値を示した。

【0068】すべての硬化性複合材料は23℃で3カ月放置しても樹脂流れ性は良好なままであった。またこの硬化性複合材料の諸物性の経時変化は認められなかった。また樹脂流れ性は実施例5と比較例1との比較から明らかなようにアリルグリシジルエーテルを配合することによって増大した。さらに、実施例5と比較例1および実施例6と比較例2との比較から明らかなようにアリルグリシジルエーテルを配合することによって、化学的性質および電気的性質は変わらないが厚み方向の線膨張係数はアリルグリシジルエーテルを配合しないものに比べて低減した。これは、本発明の積層体が多層プリント配線板用材料として好ましいことを示している。

【0069】

【実施例9】研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ1.0mmのアルミニウム板上に実施例5で得られた硬化性複合材料3枚を積層し、220℃、30分、40kg/cm² の条件でプレス成形して積層板を作製した。この積層板の熱抵抗は25℃/Wであり、アルミニウム板を使用しない場合(60℃/W)に比べて熱放熱性に優れたものであった。

【0070】熱抵抗は、35mm×50mmのサンプル上に回路を形成し、100Ωのチップ抵抗をハンダ付けし、電圧印加後の温度上昇を測定することにより行った。

【0071】

【実施例10】研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ1.0mmのアルミニウム板上に実施例8で得られた硬化性複合材料3枚と厚さ35μmの銅箔を積層し、220℃、30分、40kg/cm² の条件でプレス成形して金属張り積層板を作製した。この積層板の熱抵抗を実施例8と同様な方法で測定したところ23℃/Wであり、放熱性に優れたものであった。

【0072】

【表1】

	組成 (重量部)								硬化条件		a) 耐トリクロロ エチレン性	
	ポリフェニ レンエーテ ル樹脂	TAIC or TAC	エポキシ樹脂		フェノール樹脂	硬化剤		開始剤	不飽和基とエポ キシ基を有する 化合物	温度 (°C)		時間 (hr)
			AER 735	ECN 273		2E4MZ						
実施例1	65	16 (TAIC)	15	10	10	1.4	2.0	³ (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○	
実施例2	50	12.5 (TAIC)	20	15	15	2.0	2.0	³ (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○	
実施例3	35	10 (TAC)	25	20	20	2.6	1.5	⁵ (アリルグリシ ジルエーテル)	200	2	○	
実施例4	30	10 (TAIC)	25	22.5	22.5	2.6	1.5	⁵ (グリシジルメ タクリレート)	200	2	○	

a) ○：外観は良好であった。
x：膨潤と反りが認められた。

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	
組成	ポリフェニレン エーテル樹脂	35.0	65.0	80.0	30.0	35.0	65.0	
	TAIC	5	11.5	14.1	5	5	11.5	
	エポキ AER735	25.0	10.1	7.7	25.0	25.0	10.1	
	シ樹脂 ECN273	18.7	13.5	5.8	18.7	18.7	13.5	
	フェノ ール 樹脂	21.3	11.5	6.6	21.3	21.3	11.5	
	2E4MZ	0.44	0.24	0.13	0.44	0.44	0.24	
重量部	開始剤	1.2	2.3	2.8	1.2	1.2	2.3	
	AGE a)	10	5	0.5	20	0	0	
	基材	種類 b)	E	E	E	E	E	E
		重量%	50	50	41	50	50	50
樹脂中の臭素含有量 (%)		9.2	4.1	3.1	11.3	11.3	4.2	

a) AGE: アリルグリシジルエーテル

b) E: Eガラスクロス

【0074】

* * 【表3】

	a) 保存 安定性	樹脂 流れ性 (%)	硬化条件		b) 耐トリクロロ エチレン性	耐電率	耐電正接	b) ハンダ 耐熱性	耐溶剤差 割し強さ (kg/cm)	難燃性 UL-94	線膨張率 (ppm/°C)
			温度(°C)	時間(hr)							
実施例5	○	10	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	134
実施例6	○	-	180	2	○	3.7	0.007	○	1.4	V-1	150
実施例7	○	-	180	2	○	3.5	0.005	○	1.4	HB	120
実施例8	○	20	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	134
比較例1	○	4	180	2	○	3.9	0.010	○	1.9	V-0	169
比較例2	○	-	180	2	○	3.7	0.007	○	1.3	V-1	160

a) 23℃で三ヶ月保存

○: 良好であった。
x: 樹脂流れ性が低下した。

b) ○: 外観は良好であった。

x: 反りと膨潤が見られた。

【0075】

【発明の効果】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、次のような特徴を有する。

1、特定のエポキシ樹脂およびフェノール樹脂を併用しており、さらにトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが可塑剤としての効果を持ったためアレキ

* ス時の樹脂流れが良好であるが、さらに(d)成分が樹脂流れを一層良好なものとしている。

【0076】2、貯蔵安定性に優れており、23℃で3ヵ月保存した後も良好な樹脂流れを保持し、硬化後の物性低下が認められない。

3、該樹脂組成物に用いられる各成分は互いに相溶性に

31

優れており、硬化後において優れた耐熱性と耐薬品性が実現できる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、(a)ポリフェニレンエーテル、(b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)(i)臭素化ビスフェノールポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂、(ii)ノボラックエポキシ樹脂および(iii)フェノール樹脂を必須成分とする樹脂組成物、および(d)少なくとも1個のエポキシ基を有し、および少なくとも1個の不飽和結合基を有する化合物から構成されており、寸法安定性、特にZ方向の線膨張率が優れた組成物である。即ち(d)成分の添

32

加によって、(b)、(c)の各成分が(d)成分を介して化学結合をするので、より密な3次元構造を形成していると考えられる。

【0077】従って本発明の材料は、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等として用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジット基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。また本発明の材料は、その耐熱耐吸湿絶縁性の故に線間100 μ m以下の高密度回路基板、相間絶縁層の厚み200 μ m以下の多層回路基板、実装用回路基板用の接着剤として良好に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 63/02	NJW	8830-4J		
63/04	NJY	8830-4J		
71/12	LQM	9167-4J		